Aus dem Hygiene-Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Richard-Ernst Bader

Über die Chlorbestimmung in Trink- und Badewasser mit o-Tolidin-Verfahren und DPD-Palin-Test

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizin

dem Fachbereich Theoretische Medizin
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Mohammed Tuysserkani
aus Esfahan/Iran

1970

Aus dem Hygiene-Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Richard-Ernst Bader

Über die Chlorbestimmung in Trink- und Badewasser mit o-Tolidin-Verfahren und DPD-Palin-Test

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizin

dem Fachbereich Theoretische Medizin
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Mohammed Tuysserkani
aus Esfahan/Iran

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dekan: Professor Dr. H.J. Knüttgen

Berichterstatter: Professor Dr. R.E. Bader

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG · Tübingen

Inhalt

I. Einleitung ..... S. 1

II. Eigene Untersuchungen ..... S. 7
A. Material ..... S. 8
B. Methodik ..... S. 8

III. Ergebnisse..... S. 10
A. Untersuchungen unmittelbar nach Wasserentnahme ..... S. 12
B. Untersuchungen nach 10 - 25 Minuten ..... S. 17
C. Vergleich der Werte aus Tabelle 1 mit Tabelle 2 ..... S. 24
D. Untersuchungen nach 26 - 65 Minuten ..... S. 28
E. Vergleich der Werte aus Tabelle 1 mit den Werten aus Tabelle 4 ..... S. 34

IV. Diskussion und Zusammenfassung ..... S. 39

V. Literatur ..... S. 42

I. Einleitung

Neben den zahlreichen Entkeimungsmethoden des Trink- und Badewassers ist die Chlorung das weitest verbreitete und einfachste Verfahren. Dabei wird das Chlor und seine Verbindungen in gasförmigem Zustand als Cl_2 und Chlordioxyd (ClO_2), in flüssiger Form als Hypochloritlauge (NaOCl) oder in fester Form als Caporit $Ca(OCl)_2$ verwendet. Praktisch ist es gleichgültig, in welcher Form das Chlor verwendet wird. Viel wichtiger ist, daß das Wasser mit einem ausreichenden Gehalt an Chlor versehen wird, um alle Bakterien, durch die das Wasser von zahlreichen Badegästen ununterbrochen verunreinigt wird, abzutöten und so ein die Gesundheit nicht gefährdendes Wasser zu erhalten. Führt man dem Wasser Chlorgas zu, so läßt es sich leicht im Wasser lösen und hydrolysiert wie folgt:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$$

Das eingestellte Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei stark auf der rechten Seite. Die Desinfektionswirkung des Chlors beruht auf der Bildung von unterchloriger Säure, da diese ein starkes Oxydationsmittel ist. Unterchlorige Säure dissoziiert wie folgt:

$$HOCl = H^+ + ClO^-$$

Wie Brix, Heyd und Gerlach (1963) angeben, hängt der Dissoziationsgrad dieser reversiblen Reaktion vom pH-Wert des behandelten Wassers ab. Bei pH = 7 liegen 75%, bei pH = 4 100% als ungebundenes HOCl vor. Die unterchlorige Säure ist in der Lage, aktiven atomaren Sauerstoff entsprechend folgender Gleichung abzugeben:

$$HOCl = HCl + O$$

Dieser atomare Sauerstoff wirkt selbst stark oxydierend und daher auch desinfizierend. Ein Teil des zugeführten Chlors kann, falls im Wasser Ammoniak und Stickstoffverbindungen vorhanden sind, an diese gebunden werden, so daß zwischen freiem wirksamen Chlor und gebundenem wirksamen Chlor unterschieden werden muß.

1.) Wirksames Chlor:

Als wirksames Chlor werden elementares Chlor und alle seine oxydierend wirksamen Verbindungen bezeichnet.
Das wirksame Chlor wird in
a) freies wirksames Chlor und
b) gebundenes wirksames Chlor
aufgeteilt.

a) Freies wirksames Chlor:
Es ist derjenige Anteil des wirksamen Chlors, welcher in Form von Chlor, unterchloriger Säure, Hydrochlorition oder auch Chlordioxyd vorhanden ist.

b) Gebundenes wirksames Chlor:
Enthält das chlorierte Wasser Ammoniak oder andere Stickstoffverbindungen organischer Art, so binden diese das zugeführte Chlor. Es entstehen Chloramin, Methylchloramin, Dimethylchloramin, Äthylchloramin, Diäthylchloramin, chlorierte niedere Säuren, Dichloramin, Methyl- und Äthyldichloramin.

2.) Unwirksames Chlor:

Bei der Anwesenheit von Eisen, Mangan und H_2S wird ebenfalls ein Teil des zugeführten Chlors gebunden. Er besitzt keine bakterizide Wirkung.

Die notwendige Chlormenge ist von der Größe des Wasserbeckens (Wassermenge), der Temperatur, der Zahl der Badegäste und der Umwälzungszeit (die Dauer einer Zirkulation des gesamten Schwimmbeckenwassers über die Filteranlage) abhängig. Je größer also das Wasserbecken, je mehr Badegäste und je länger die Umwälzungszeit, desto mehr Chlor

muß zugegeben werden. Daher muß der Chlorgehalt des Wassers regelmäßig kontrolliert werden. Da aber das zugeführte Chlor nicht nur als freies Chlor, sondern auch in Form von gebundenem Chlor vorliegt und die bakterizide Wirkung dieser beiden Formen verschieden ist, wird eine getrennte, quantitative Bestimmung notwendig. Es ist gezeigt worden, daß bei gleichen pH das freie wirksame Chlor eine stärkere und schnellere bakterizide Wirkung besitzt als das gebunden wirksame Chlor (Griffen 1943, Heiken 1956), so daß man sich bei der Bemessung des Chlorzusatzes im Trink- und Badewasser in der Regel nach dem Gehalt an freiem wirksamen Chlor richtet. Nach den Richtlinien des Bundesgesundheitsministeriums der Bundesrepublik Deutschland muß der Chlorzusatz so bemessen werden, daß in allen Teilen des Beckens - also auch am Auslauf - ein Überschuß an freiem Chlor von mindestens 0.3 mg/l nachweisbar ist (vergl. Archiv des Badewesens Bd. 17, S. 92, 1964). Das gebunden wirksame Chlor wirkt ebenfalls oxydierend, ist aber in seiner Wirksamkeit schwächer, hält jedoch länger an als freies wirksames Chlor.

Unter den zahlreichen Verfahren zur Chlorbestimmung gibt es keine spezifische Methode. Sie haben den Nachteil, daß sie auch auf andere stark oxydierende Mittel, wie z.B. Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und dergl., ansprechen.

Für die Bestimmung von freiem Chlor im Bade- und Trinkwasser wurde eine Reihe von brauchbaren Methoden entwickelt. Sie beruhen auf:

a) Verdrängungsreaktionen durch höhere Halogene, z.B. Jod,
b) oxydative Entfärbung von Farbstoffen, z.B. Methyloranlösung,
c) oxydative Umwandlung organischer Verbindungen in gefärbte Verbindungen.

Am gebräuchlichsten ist die Chlorbestimmung mit Hilfe von o-Tolidinlösung. Sie wurde 1913 von Phelps vorgeschlagen und im gleichen Jahre von Elms und Hauser empfohlen. Die Ursache ihrer Beliebtheit ist darauf zurückzuführen, daß es bei diesem Verfahren nicht so sehr auf die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes ankommt und daß in einem weiten Konzentrationsbereich gelbe bis gelbgrüne Färbungen entstehen. Hopkins (1927), Buswell und Boruff (1928), Adams und Buswell (1933), Tarvin, Todd und Buswell (1934) zeigten, daß diese gelbe Färbung für Chlor nicht spezifisch ist, sondern daß sie auch dann auftritt, wenn das zu untersuchende Wasser Verbindungen des 3-wertigen Eisens, des 4-wertigen Mangans sowie größere Mengen von Nitriten enthält. Dagegen stören geringe Mengen von Nitrit (unter 1.0 mg/l) nach Buswell und Boruff (1929) den o-Tolidintest nicht, da diese durch das zugegebene Chlor oxydiert werden.

Mit der Feststellung, Aufklärung und Beseitigung der beim o-Tolidin-Verfahren auftretenden Fehler hat sich eine große Anzahl Forscher befaßt. Gad und Schlichting (1947) benutzten eine 3%ige Lösung von wasserfreiem Natrium-Pyrophosphat, um die Störung durch 3-wertiges Eisen zu beseitigen. Für die Differenzierung des freien und gebunden wirksamen Chlors arbeiteten Laux und Nickel (1942) mit neutraler o-Tolidinlösung. Nach Palin (1945) scheint diese Lösung für freies wirksames Chlor spezifisch zu sein, jedoch kann die Farbe schnell verblassen; außerdem ist der Test für Chlormengen unter 0.2 mg/l nicht empfindlich genug. Palin (1954) entwickelte einen differenzierten Neutral-o-Tolidintest, indem er von Hexametaphosphat Gebrauch machte. Hässelbarth (1968) konnte durch seine vergleichenden Untersuchungen mit dieser Methode eine Standardabweichung von 0.13 mg/l freies wirksames Chlor und von 0.19 mg/l für das gesamte Chlor

erhalten. Daraus errechnen sich recht große Fehlerbereiche (etwa ± 0.27 mg/l freies wirksames Chlor und etwa 0.4 mg/l gesamtes Chlor). Auch konnte gezeigt werden, daß bei dieser Methode die untere Nachweisbarkeitsgrenze mit 0.3 mg/l und 0.5 mg/l sehr hoch war.

Eine andere Problematik der Chlorbestimmung mit o-Tolidin ist die Reaktionszeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors und seiner Verbindungen mit o-Tolidin ist verschieden groß. Während freies wirksames Chlor je nach Menge in sehr kurzer Zeit mit o-Tolidin unter Bildung eines gelb bis grünen Farbstoffes reagiert, benötigen Chlorverbindungen, besonders die Chloramine, eine halbe bis eine Stunde, bis ihre Reaktion beendet ist (Haase und Gad, 1936).

Dehnt sich die Reaktionszeit auf eine halbe Stunde bis eine Stunde aus, so besteht die Gefahr der Teilnahme störender Faktoren an der Reaktion. So schreibt z.B. Kroke(1950/51 b), daß die Abweichungen beim Vorhandensein von dreiwertigem Eisen und vierwertigem Mangan im Wasser in einer Menge von 0.2 - 0.5 mg/l schon recht beträchtlich sein würden, wenn mit der Ablesung 5 - 10 Min. gewartet würde.

Hulbert (1934) zeigte, daß bei Zugabe von o-Tolidinlösung in Gegenwart von ausreichendem Chlor und Nitriten sich zunächst eine gelbe Farbe durch die Anwesenheit von Chloraminen entwickelt, die 5 - 10 Min. anhält. Nach dieser Zeit verblaßt sie und es beginnt allmählich die gelbe Farbe durch die Nitrite in Erscheinung zu treten.

Die Firma Zeiß-Ikon liefert für die Chlorbestimmung mit o-Tolidin das Polytestgerät, das einen Farbkeil enthält. Die Chlorwerte können in einem Konzentrationsbereich von 0 - 1.06 mg Cl_2/l auf etwa ± 0.01 mg/l genau abgelesen werden.

Wie aus der Vielzahl der Arbeiten hervorgeht, die sich mit der Beseitigung der Fehler der o-Tolidin-Methode befassen, ist die Chlorbestimmung mit dieser Methode unsicher. daraus resultieren Bemühungen, eine Chlorbestimmung auszuarbeiten, die höheren Ansprüchen genügt.

Bereits Kolthoff wies 1926 auf die Möglichkeit hin, freies wirksames Chlor mit Hilfe von Dimethyl-p-phenylendiamin nachzuweisen. Alfthan (1928) verwendete eine salzsaure Lösung von diesem Reagens und verglich die entwickelte Farbe mit sauren Methylrotlösungen bekannter Konzentration. Um der Schwierigkeit der Einhaltung eines bestimmten, für die Reaktion notwendigen pH-Bereiches zu entgehen, schlug Kolthoff (1927) vor, eine mit Natriumacetat gepufferte essigsaure Lösung zu benutzen. Wegen der starken Empfindlichkeit des Kolthoff'schen Reagenses gegen Eisen benutzten Haase und Gad (1936) ein phosphorsaures Reagens.

1939 zeigten Byers und Mellon, daß bei einem pH von 2.6 - 4.5 die typische rote Farbe durch freies wirksames Chlor sofort auftritt, während die maximale Färbung bei den Chloraminen sich erst nach 6 - 7 Min. entwickelt. Zur Knickpunktbestimmung bei der Chlorung verwendete Moore (1943) p-Aminodimethylanilin. Er zeigte, daß bei einem pH von 6.0 die Chloramine nicht reagieren, während beim Vorhandensein von freiem wirksamen Chlor sich eine rote Farbe entwickelt. Nach Moore (1943) wird diese Reaktion durch Eisen-Manganverbindungen und Chloramine gestört, wenn das pH unter 6.0 liegt. Um diese Störungen zu vermeiden, arbeitete Palin (1945) mit diesem Reagens bei einem pH von 6.8. Bereits 1943 erwähnte Moore, daß statt Dimethyl-p-phenylendiamin Diäthyl-p-phenylendiamin benutzt werden kann, das etwas weniger empfindlich ist. Mit diesem Indikator konnte Palin (1957) eine schärfere Differenzierung des freien und des gebundenen wirksamen Chlors erreichen. Freies wirksames Chlor produziert mit Diäthyl-p-phenylendiamin (DPD) bei einem bestimmten pH

sogleich eine Rotfärbung. Bei anschließender Zugabe einer geringen Menge von Kaliumjodid (KJ) bewirken auch die Monochloramine und bei weiterer Zugabe von KJ auch Di- und Trichloramine eine Rotfärbung. Für die Bestimmung des freien wirksamen Chlors ist es wichtig, den Farbvergleich sofort nach der Zugabe von DPD durchzuführen, um die Mitbeteiligung der Monochloramine an der Reaktion zu verhindern.

Die Reaktionszeit für Di- und Trichloramine zur Entwicklung der maximalen Färbung hängt von der Menge des zugegebenen Kaliumjodids und der Temperatur ab. Bei Zugabe von 1 g Kaliumjodid pro 100 ml Wasser reicht eine Reaktionszeit von 2 Min. Bei höheren Temperaturen, wie sie im Schwimmbecken gemessen werden, kann die Reaktionszeit sogar auf 1 Min. reduziert sein. Die Chlorbestimmung mit der DPD-Methode wird zur Vereinfachung mit Reagenzien in Tablettenform durchgeführt. Nach Palin (1958) kann nur oxydiertes Mangan störend wirken, was aber durch ein einfaches Verfahren unter Verwendung von Natriumarsenit beseitigt werden kann. Der Lovibond-Komparator für die DPD-Methode und die zugehörigen Glasfarbscheiben werden von Tintometer Ltd., Salsburry, England, hergestellt.

II. Eigene Untersuchungen

Die folgenden Untersuchungen machen es sich zur Aufgabe, den o-Tolidintest in saurer Lösung (Polytest) mit dem heute als exakt angesehenen Palin-Test (Lovibondkomparator) zu vergleichen, um im Hinblick auf deren praktische Verwendbarkeit zu einem Urteil zu kommen.

A. Material:

1. Ausrüstung:

a) Lovibond-Komparator AF 201, einschließlich Teströhrchen mit 13.5 mm Ø.

b) Farbscheibe 3/40 a für 0.1 - 1.0 mg/l Cl_2 (9 Standards).

c) Zeiß-Ikon-Polytestkomparator einschließlich Küvetten 30 mm Ø.

2. Chemikalien:

a) DPD-Tabletten Nr. 1 (Diäthyl-p-phenylendiamin)

b) DPD-Tabletten Nr. 3 (Kaliumjodid)

Die genaue Zusammensetzung der Reagenstabletten konnte trotz Anfrage bei dem deutschen Büro der Lieferfirma nicht ermittelt werden.

c) o-Tolidinlösung

Für die Herstellung der o-Tolidinlösung wurden 1.35 g salzsaures o-Tolidin p.a. Merck Nr. 8301 (25 g) in 500 ml destilliertem Wasser gelöst und in 500 ml verdünnte kalte Salzsäure gegeben. Diese wurde aus 50 ml eisen- und chlorfreier Salzsäure p.a. 1.19 Merck Nr. 317 (500 g) und 350 ml destilliertem Wasser gemischt. Die Lösung wurde in einer braunen Flasche aufbewahrt. Die Herstellung erfolgte wie bei der deutschen und amerikanischen Standardmethode.

B. Methodik:

1. o-Tolidintest mit Zeiß-Ikon-Komparator

Prinzip

Die o-Tolidinlösung produziert mit Chlor und Chlorverbindungen eine gelbe Farbe. Diese Eigenschaft wird benutzt, um die Chlormenge colorimetrisch zu bestimmen.

Ausführung

In eine der beiden 30 ml Küvetten wurden 0.5 ml Küvetten bis zur Marke mit dem zu untersuchenden Wassers aufgefüllt. Der Zeitpunkt der Zugabe wurde vermerkt. Die beiden Küvetten wurden so in den Küvettenschacht des Polytestgerätes eingesetzt, daß die Reagensprobe auf der rechten Seite und die Leerprobe auf der linken Seite standen. Die Ergebnisse wurden durch Farbvergleiche nach 1, 2, 5 und 10 Min. an der Skala abgelesen. Die Methode hat eine Fehlerbreite von ± 0.02.

2. DPD-Methode mit Lovibond-Komparator

Prinzip

Bei einem bestimmten pH-Wert reagiert DPD (Diäthyl-p-phenylendiamin) mit freiem wirksamen Chlor unter Bildung einer roten Farbe. Nach Zugabe von Kaliumjodid (KJ) reagieren die Mono-, Di- und falls vorhanden auch Trichloramine mit DPD und produzieren eine intensivere rote Farbe.

Ausführung

Eine der beiden 13.5 mm Küvetten wurde zunächst mit dem zu untersuchenden Wasser gespült. Nach Zugabe einer DPD-Tablette Nr. 1 wurde das Röhrchen mit so viel Wasser aufgefüllt, bis die zugegebene Tablette benetzt war. Nach ihrer Auflösung wurde mit dem zu untersuchenden Wasser bis zur Marke 10 ml aufgefüllt. Darauf wurde das Röhrchen in die linke Zelle eingesetzt und nach Farbvergleich abgelesen. Der abgelesene Wert ergab den Gehalt des Wassers an freiem wirksamen Chlor in mg/l. Zur Bestimmung des gebundenen wirksamen Chlors wurde dem rechten Röhrchen, welches noch die Reaktions-

lösung enthielt, eine DPD-Tablette Nr. 3 zugegeben. Der nach 2 Min. erneut abgelesene Wert gab den Gehalt des Wassers an gesamtem wirksamen Chlor in mg/l an. Die Differenz ergab den Gehalt des Wassers an gebundenem wirksamen Chlor. Die Empfindlichkeit des Gerätes beträgt 0.1 mg/l.

Bei der Entnahme wurden die Temperatur sowie der pH-Wert des Schwimmbeckenwassers, die Temperatur mit Hilfe eines Quecksilberthermometers, welches an einem Bindfaden in etwa 1 m Tiefe am Rand in das Schwimmbecken gehalten wurde, der pH-Wert mit dem Spezialindikatorpapier Merck (pH-Bereich 6.6 - 8.0).

III. Ergebnisse

Zur Durchführung der Bestimmungen wurden insgesamt 30 Wasserproben aus dem Schwimmbecken des Uhland-Bades, Tübingen, entnommen und an Ort und Stelle mit den beiden zur Diskussion stehenden Methoden untersucht. Die Polytestwerte wurden ab- bzw. aufgerundet. Es wurden die in Tabelle 1 vermerkten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 1: Vergleich der mit dem Lovibond- und dem Polytest-Gerät ermittelten Werte unmittelbar nach der Wasserentnahme.

Lfd. Nr.	Lovibond-Gerät wirksames Chlor			Polytest-Gerät				Temp.	pH
	fr.	geb.	ges.	1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.		
1	0.5	>0.5	>1.0	0.7	0.85	>1.0	>1.0	25.0	7.4
2	0.3	0.7	1.0	0.35	0.45	0.5	0.5	25.0	7.4
3	0.3	0.7	1.0	0.35	0.40	0.45	0.5	25.7	7.4
4	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.5	0.55	25.7	7.4
5	0.2	0.8	1.0	0.4	0.45	0.5	0.55	26.0	7.2
6	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.5	0.5	26.0	7.2
7	0.1	0.3	0.4	0.1	0.15	0.15	0.15	26.3	7.2
8	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	26.3	7.2
9	0.1	0.3	0.4	0.15	0.2	0.2	0.2	26.3	7.3
10	0.2	0.3	0.5	0.2	0.25	0.25	0.3	26.2	7.2
11	0.2	0.3	0.5	0.2	0.2	0.25	0.3	26.5	7.4
12	0.4	>0.6	>1.0	0.5	0.5	0.7	0.8	25.8	7.6
13	0.4	>0.6	>1.0	0.5	0.55	0.65	0.7	25.8	7.6
14	0.3	0.7	1.0	0.4	0.45	0.5	0.55	25.7	7.4
15	0.4	>0.6	>1.0	0.45	0.5	0.6	0.7	25.7	7.4
16	0.4	>0.6	>1.0	0.55	0.65	0.75	0.85	25.8	7.4
17	0.4	0.6	1.0	0.45	0.5	0.65	0.7	26.1	7.4
18	0.3	0.7	1.0	0.45	0.5	0.5	0.5	25.7	7.4
19	0.3	0.7	1.0	0.4	0.4	0.5	0.55	25.7	7.4
20	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	26.0	7.2
21	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	26.0	7.2
22	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	26.2	7.6
23	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.5	26.2	7.6
24	0.3	0.7	1.0	0.3	0.4	0.45	0.5	26.4	7.4
25	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.4	0.4	26.4	7.6
26	0.2	0.6	0.8	0.2	0.25	0.3	0.35	25.7	7.4
27	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.35	0.4	25.7	7.4
28	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.35	0.4	25.7	7.4
29	0.2	0.8	1.0	0.3	0.3	0.4	0.45	26.2	7.2
30	0.3	0.7	1.0	0.4	0.45	0.5	0.55	26.2	7.2

A. Untersuchungen unmittelbar nach Wasserentnahme

Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor (Lovibond) mit den 1- bis 10-Minutenwerten (Polytest)

1. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 9 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 20 Proben: Der 1-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (10 mal 0.05; 6 mal 0.1; 2 mal 0.15; 2 mal 0.2).
   Mittlere Differenz: 0.09.
   Bei 1 Probe: keine vergleichbaren Werte.

2. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 1 Probe: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 27 Proben: Der 2-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (7 mal 0.05; 13 mal 0.1; 4 mal 0.15; 1 mal 0.2; 2 mal 0.25; 1 mal 0.35).
   Mittlere Differenz 0.11.
   Bei 1 Probe: keine vergleichbaren Werte.

3. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei allen Proben: Der 5-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (3 mal 0.05; 6 mal 0.1; 4 mal 0.15; 10 mal 0.2; 2 mal 0,25; 2 mal 0.3; 1 mal 0,35).
   Mittlere Differenz: 0.17.
   Bei 2 Proben: keine vergleichbaren Werte.

4. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei allen Proben: Der 10-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (1 mal 0.05; 3 mal 0.1; 4 mal 0.15; 9 mal 0.2; 5 mal 0.25; 3 mal 0.3; 1 mal 0.35; 1 mal 0.4; 1 mal 0.45).
   Mittlere Differenz: 0.21

Nach den obigen Ergebnissen stimmen die 1-Minutenwerte der Polytest-Methode in 31% der Proben und die 2-Minutenwerte in 3.5% der Proben mit den Lovibondwerten überein. 69% der 1-Minutenwerte, 96.5% der 2-Minutenwerte und 100% der 5-Minutenwerte und 10-Minutenwerte liegen höher als die Lovibondwerte. Bei 6 Wasserproben (Nr. 1, 8, 12, 13, 15, 16) war ein Vergleich nicht möglich, da der Chlorgehalt des Wassers so hoch lag, daß er mit den vorhandenen Farbscheiben nicht zu bestimmen war.

Wie aus diesen Untersuchungen zu ersehen ist, entsprechen die 1-Minutenwerte am ehesten dem Lovibondwert für freies wirksames Chlor. Nach Laux (1950/51 a) reagiert freies wirksames Chlor mit o-Tolidin momentan. Die Bestimmungen ergaben nach 5 Sek. bereits den Farbumschlag. Das ist dadurch bedingt, daß das freie wirksame Chlor durch seine stark oxydierende Wirkung sofort reagiert, während das gebundene wirksame Chlor eine schwächere oxydierende Wirkung besitzt und dadurch auch eine längere Reaktionszeit braucht. Bei unseren Untersuchungen geben deshalb die 1-Minutenwerte nicht nur den Gehalt des Wassers an freiem wirksamen Chlor, sondern auch einen Teil des gebundenen wirksamen Chlors an, da in einem Zeitraum von einer Minute bereits das gebundene wirksame Chlor an der Reaktion teilnimmt.

Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor (Lovibond) mit den 1- bis 10-Minutenwerten (Polytest)

1. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (2 mal 0.1; 2 mal 0.15; 1 mal 0.2; 1 mal 0.25; 3 mal 0.3; 4 mal 0.35, 7 mal 0.4; 1 mal 0.5; 3 mal 0.55).
   Mittlere Differenz: 0.34
   Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

2. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 3 mal 0.1; 1 mal 0.15; 1 mal 0.2; 3 mal 0.25; 5 mal 0.3; 6 mal 0.35; 4 mal 0.5)
   Mittlere Differenz: 0.29
   Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

3. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 1 Probe: Der 5-Minutenwert größer als der Wert für gebundenes wirksames Chlor.
   Bei 23 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (3 mal 0.05; 1 mal 0.1; 1 mal 0.15; 7 mal 0.2; 2 mal 0.25; 6 mal 0.3; 2 mal 0.4; 2 mal 0.45)
   Mittlere Differenz: 0.24
   Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

4. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei 2 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 1 Probe: Der 10-Minutenwert größer als der Wert für gebundenes wirksames Chlor.
   Bei 21 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.1; 5 mal 0.15; 6 mal 0.2; 5 mal 0.25; 1 mal 0.35; 3 mal 0.4)
   Mittlere Differenz: 0.22
   Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

Bei den obigen Untersuchungen liegen bei 100% der Proben die 1- und 2-Minutenwerte kleiner als die Werte für gebundenes wirksames Chlor. Bei 95.9% der Proben liegen die 5-Minutenwerte und bei 87.5% die 10-Minutenwerte kleiner als die Lovibondwerte. In 4.1% der Proben sind die 5- und 10-Minutenwerte größer als die Lovibondwerte. Bei 8.4% der Proben stimmen die 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten überein. Bei 6 Proben (Nr. 1, 8, 12, 13, 15, 16) war ein Vergleich nicht möglich. Die niedrigste mittlere Differenz liegt zwischen den 10-Minutenwerten und den Lovibondwerten. Die größte mittlere Differenz liegt zwischen den 1-Minutenwerten und den 10-Minutenwerten. Da die 10-Minutenwerte, die bei dem Polytest als gesamtes wirksames Chlor angesehen werden, kleiner als die Lovibondwerte für gebundenes wirksames Chlor sind, kann daraus geschlossen werden, daß mit dem Polytest ein großer Teil des gebundenen wirksamen Chlors nicht mitbestimmt wird.

Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor (Lovibond) mit den 1- bis 10-Minutenwerten (Polytest)

1. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der

Wert für für gesamtes wirksames Chlor (3 mal 0.3; 1 mal 0.35; 2 mal 0.55; 5 mal 0.6; 4 mal 0.65; 6 mal 0.7; 3 mal 0.75)
Mittlere Differenz: 0.64
Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

2. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
Bei 24 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (1 mal 0.15; 1 mal 0.2; 2 mal 0.25; 1 mal 0.3; 2 mal 0.5; 4 mal 0.55; 5 mal 0.6; 4 mal 0.65; 4 mal 0.7)
Mittlere Differenz: 0.53
Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

3. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
Bei 24 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (1 mal 0.2; 3 mal 0.25; 1 mal 0.35; 9 mal 0.5; 2mal 0.55; 6 mal 0.6; 2 mal 0.65)
Mittlere Differenz: 0.49
Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

4. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
Bei 24 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (3 mal 0.2; 1 mal 0.3; 1 mal 0.35; 6 mal 0.45; 6 mal 0.5; 4 mal 0.55; 3 mal 0.6)
Mittlere Differenz: 0.45
Bei 6 Proben: keine vergleichbaren Werte.

Der Vergleich der 1- bis 10-Minutenwerte der Polytest-Methode mit den Lovibondwerten für gesamtes wirksames Chlor zeigt, daß bei 100% der Proben die 1-, 2-, 5- und 10-Minutenwerte kleiner als Lovibondwerte sind.

Bei 6 Proben (Nr. 1, 8, 12, 13, 15, 16) war ein Vergleich nicht möglich. Die kleinste Differenz liegt zwischen den Lovibondwerten für gesamtes wirksames Chlor und den 5- und 10-Minutenwerten, die größte Differenz zwischen denselben und den 1-Minutenwerten. Da beim Polytest die 10-Minutenwerte als gesamtes wirksames Chlor angesehen werden und da diese weit niedriger als die exakt angesehenen Lovibondwerte für gesamtes wirksames Chlor liegen, kann daraus geschlossen werden, daß mit Polytest ein großer Anteil des gebundenen wirksamen Chlors bei einer Reaktionszeit von 10-Minuten nicht mitbestimmt wird.

B. Untersuchungen nach 10 - 25 Minuten

Da es aus technischen Gründen nicht immer möglich ist, die Chlorbestimmung unmittelbar nach der Wasserentnahme vorzunehmen, wurden bei denselben Wasserproben weitere Untersuchungen nach verschiedenen Zeitintervallen, und zwar nach 10 - bis 25-Minuten, durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 2 niedergelegten Resultate erzielt.

Tabelle 2: Vergleich der mit dem Lovibond- und dem Poly-test-Gerät ermittelten Werte nach 10 bis 25 Minuten.

Lfd. Nr.	Inter-vall-zeit	Lovibond-Gerät			Polytest-Gerät				Temp.	pH
		fr. wirksames	geb. Chlor	ges.	1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.		
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	20 M.	0.2	0.8	1.0	0.3	0.35	0.4	0.5	25.0	7.4
3	13	0.3	0.7	1.0	0.3	0.4	0.45	0.5	25.7	7.4
4	12	0.2	0.8	1.0	0.35	0.4	0.45	0.5	25.7	7.4
5	10	0.2	0.8	1.0	0.3	0.4	0.45	0.5	26.0	7.2
6	12	0.2	0.8	1.0	0.35	0.4	0.45	0.5	26.0	7.2
7	17	0.1	0.3	0.4	0.1	0.1	0.15	0.15	26.3	7.2
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	11	0.1	0.3	0.4	0.15	0.15	0.2	0.2	26.3	7.2
10	12	0.2	0.3	0.5	0.2	0.25	0.3	0.3	26.2	7.2
11	15	0.2	0.3	0.5	0.2	0.2	0.25	0.25	26.5	7.4
12	13	0.4	>0.6	>1.0	0.5	0.5	0.6	0.7	25.8	7.6
13	13	0.4	>0.6	>1.0	0.45	0.5	0.55	0.65	25.8	7.6
14	12	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.5	0.55	25.7	7.4
15	26	0.3	0.7	1.0	0.35	0.45	0.5	0.5	25.7	7.4
16	14	0.4	>0.6	>1.0	0.5	0.55	0.7	0.75	25.8	7.4
17	13	0.3	0.7	1.0	0.4	0.45	0.55	0.65	26.1	7.4
18	25	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.45	0.5	25.7	7.4
19	12	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.45	0.5	25.7	7.4
20	12	0.2	0.8	1.0	0.3	0.3	0.4	0.45	26.0	7.2
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	13	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	26.0	7.2
23	12	0.3	0.7	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	26.2	7.6
24	13	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.4	0.4	26.4	7.4
25	12	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.4	0.4	26.4	7.6
26	11	0.2	0.6	0.8	0.2	0.25	0.3	0.35	25.7	7.4
27	13	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.35	0.4	25.7	7.4
28	13	0.2	0.8	1.0	0.25	0.25	0.3	0.35	25.7	7.4
29	16	0.2	0.8	1.0	0.3	0.3	0.35	0.4	26.2	7.2
30	14	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.45	0.5	26.2	7.2

Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor (Lovibond) mit den 1- bis 10-Minutenwerten (Polytest)

1. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 8 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 19 Proben: Der 1-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (10 mal 0.05; 7 mal 0.1; 2 mal 0.15)
   Mittlere Differenz: 0.07
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 2 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 25 Proben: Der 2-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (7 mal 0.05; 11 mal 0.1; 4 mal 0.15; 3 mal 0.2)
   Mittlere Differenz: 0.1
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 27 Proben: Der 5-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (2 mal 0.05; 6 mal 0.1; 7 mal 0.15; 7 mal 0.2; 4 mal 0.25; 1 mal 0.3)
   Mittlere Differenz: 0.16
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei 27 Proben: Der 10-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (2 mal 0.5; 2 mal 0.1; 4 mal 0.15; 9 mal 0.2; 3 mal 0.25; 5 mal 0.3; 2 mal 0.35)
   Mittlere Differenz: 0.2
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

Der Vergleich der Polytestwerte mit den Lovibondwerten zeigt, daß bei 29.6% der Proben die 1-Minutenwerte und bei 7.4% der Proben die 2-Minutenwerte mit den Lovibondwerten übereinstimmen.

Bei 70.4% der Proben liegen die 1-Minutenwerte und bei 92.6% die 2-Minutenwerte weit höher als die Werte für freies wirksames Chlor. Die 5- und 10-Minutenwerte liegen 100%ig höher als die Lovibondwerte für freies wirksames Chlor. Bei 3 Proben (Nr. 12, 13, 16) war ein Vergleich nicht möglich. 3 Proben (Nr. 1, 8, 22) wurden nicht nachuntersucht. Die niedrigste mittlere Differenz liegt zwischen den Lovibondwerten für freies wirksames Chlor und den 1-Minutenwerten. Die größte mittlere Differenz liegt ausschließlich zwischen denselben und den 10-Minutenwerten. Da das freie wirksame Chlor mit o-Tolidin momentan reagiert, ist anzunehmen, daß die etwas höher als die Lovibondwerte liegenden 1-Minutenwerte nicht nur den Gehalt des Wassers an freiem wirksamen Chlor, sondern auch einen Teil des gebundenem wirksamen Chlors zeigen. Je länger mit dem Farbvergleich gewartet wird, desto mehr gebundenes wirksames Chlor an der Reaktion teilnimmt.

Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 1- bis 10-Minutenwerten

1. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (2 mal 0.1; 1 mal 0.15; 1 mal 0.2; 1 mal 0.3; 4 mal 0.35; 5 mal 0.4; 2 mal 0.45; 4 mal 0.5; 4 mal 0.55)
   Mittlere Differenz: 0.38
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 1 mal 0.1; 1 mal 0.15; 1 mal 0.2; 2 mal 0.25; 4 mal 0.3; 4 mal 0.35; 3 mal 0.4; 1 mal 0.45; 5 mal 0.5; 1 mal 0.55)
   Mittlere Differenz: 0.34
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 1 Probe: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 23 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 1 mal 0.1; 2 mal 0.15; 2 mal 0.2; 4 mal 0.25; 3 mal 0.3; 3 mal 0.35; 4 mal 0.4; 2 mal 0.45; 1 mal 0.5)
   Mittlere Differenz: 0.29
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei 1 Probe: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 23 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (2 mal 0.05; 1 mal 0.1; 2 mal 0.15; 5 mal 0.2; 3 mal 0.25; 4 mal 0.3; 1 mal 0.35; 4 mal 0.4; 1 mal 0.45)
   Mittlere Differenz: 0.25
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

Der Vergleich der 1- bis 10-Minutenwerte (Polytest) mit den Lovibondwerten zeigt, daß bei 100% der Proben die 1- und 2-Minutenwerte kleiner als die Lovibondwerte sind. In 4.1% der Proben stimmen die 5- und 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten überein. Bei 95.9% der Proben sind die 5- und 10-Minutenwerte kleiner als die Lovibondwerte. Bei 3 Proben (Nr. 12, 13, 16) war ein Vergleich nicht möglich. 3 Proben (Nr. 1, 8, 22) wurden nicht nachuntersucht. Die niedrigste mittlere Differenz liegt häufiger zwischen den Werten für freies wirksames Chlor und den 10-Minutenwerten, die größte Differenz zwischen denselben und den 1-Minutenwerten. Da die 10-Minutenwerte bei Polytest als sogenanntes gesamtes wirksames Chlor angesehen werden, kann beim Vergleich mit den Lovibondwerten daraus geschlossen werden, daß mit Polytest ein großer Teil des gebundenen wirksamen Chlors nicht mitbestimmt wird.

Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor (Lovibond) mit den 1- bis 10-Minutenwerten (Polytest)

1. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (1 mal 0.25; 3 mal 0.3; 2 mal 0.6; 6 mal 0.65; 8 mal 0.7; 4 mal 0.75)
   Mittlere Differenz: 0.61
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (2 mal 0.25; 2 mal 0.3; 3 mal 0.55; 7 mal 0.6; 4 mal 0.65; 5 mal 0.7; 1 mal 0.75)
   Mittlere Differenz: 0.57
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (2 mal 0.2; 2 mal 0.25; 1 mal 0.45; 3 mal 0.5; 7 mal 0.55; 5 mal 0.6; 2 mal 0.65; 1 mal 0.7)
   Mittlere Differenz: 0.51
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei 24 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (1 mal 0.15; 2 mal 0.2; 1 mal 0.25; 1 mal 0.35; 2 mal 0.45; 9 mal 0.5; 3 mal 0.55; 4 mal 0.6; 1 mal 0.65)
   Mittlere Differenz: 0.46
   Bei 3 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

Der Vergleich der 1- bis 10-Minutenwerte (Polytest) mit den Lovibondwerten zeigt, daß bei 100% der Proben die 1- bis 10-Minutenwerte weit niedriger als die Lovibondwerte liegen. Bei 3 Proben (Nr. 12, 13, 16) war ein Vergleich nicht möglich. 3 Proben wurden nicht nachuntersucht. Die kleinste Differenz liegt zwischen

den Werten für gesamtes wirksames Chlor und den 10-Minutenwerten, die größte zwischen denselben und den 1-Minutenwerten. Da die heute als exakt angesehenen Lovibondwerte für gesamtes wirksames Chlor weit höher als die 1-Minutenwerte liegen (Polytest), ergibt sich daraus, daß mit dem o-Tolidinverfahren bei einer Reaktionszeit von 10 Minuten ein großer Teil des gebundenen wirksamen Chlors nicht mitbestimmt wird.

C. Vergleich der Werte aus Tabelle 1 mit Tabelle 2

Es wurden bei jeder Wasserprobe die nach sofortiger Bestimmung erhaltenen Werte (Lovibond- und Polytest) mit den nach einer Intervallzeit von 10 bis 25 Minuten erhaltenen Werte verglichen. Die Differenzen wurden in Tabelle 3 niedergelegt.

Tabelle 3: Vergleich der unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Polytest- und Lovibondwerte mit den nach 10 bis 25 Minuten erhaltenen Werte.

Lfd. Nr.	Intervallzeit	Lovibond-Gerät			Polytest-Gerät			
		wirksames Chlor						
		fr.	geb.	ges.	1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	20 M.	-0.1	+0.1	0	-0.05	-0.1	-0.1	0
3	13	0	0	0	-0.05	0	0	0
4	12	-0.1	+0.1	0	0	0	-0.05	-0.05
5	10	0	0	0	-0.1	-0.05	-0.05	-0.05
6	12	-0.1	+0.1	0	0	0	-0.05	0
7	17	0	0	0	0	-0.05	0	0
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	11	0	0	0	0	-0.05	0	0
10	12	0	0	0	0	0	+0.05	0
11	15	0	0	0	0	0	0	-0.05
12	13	0	-	-	0	0	-0.1	-0.1
13	13	0	-	-	-0.05	-0.05	-0.1	-0.05
14	12	0	0	0	-0.1	-0.1	0	0
15	26	-0.1	-	-	-0.1	-0.05	-0.1	-0.2
16	14	0	-	-	-0.05	-0.1	-0.05	-0.1
17	13	-0.1	+0.1	0	-0.05	-0.05	-0.1	-0.1
18	25	0	0	0	-0.1	-0.1	-0.05	0
19	12	0	0	0	-0.05	0	-0.05	-0.05
20	12	-0.1	+0.1	0	0	-0.05	0	0
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	13	0	0	0	0	0	0	0
23	12	0	0	0	0	0	0	-0.05
24	13	-0.1	+0.1	0	-0.05	-0.1	-0.05	-0.1
25	12	0	0	0	0	0	0	0
26	11	0	0	0	0	0	0	0
27	13	0	0	0	0	0	0	0
28	13	0	0	0	0	-0.05	-0.05	-0.05
29	16	0	0	0	0	0	-0.05	-0.05
30	14	0	0	0	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05

Vergleich der unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Polytest- und Lovibondwerte (Sofortwerte) mit den nach 10 bis 25 Minuten erhaltenen Werte (Spätwerte)

1. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für freies wirksames Chlor bis zu einer Intervallzeit von 25 Minuten (Lovibondwerte):
   Bei 20 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 7 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (7 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: -0.1
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.
2. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für gebundenes wirksames Chlor (Lovibondwerte):
   Bei 17 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 6 Proben: Sofortwerte kleiner als die Spätwerte (6 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: +0.1
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.
3. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für gesamtes wirksames Chlor (Lovibondwerte):
   Bei 23 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 4 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für 1-Minutenwerte (Polytestwerte):
   Bei 15 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 12 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (8 mal 0.05; 4 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: -0.06.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

5. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für 2-Minutenwerte (Polytestwerte):
   Bei 13 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 14 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (9 mal 0.05; 5 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: -0.07.
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.
6. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für 5-Minutenwerte (Polytestwerte):
   Bei 11 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 16 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (11 mal 0.05; 5 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: -0.06
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.
7. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für 10-Minutenwerte (Polytestwerte):
   Bei 13 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 14 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (9 mal 0.05; 4 mal 0.1; 1 mal 0.2)
   Mittlere Differenz: -0.07
   Bei 3 Proben: keine Nachbestimmung.

Wie aus den obigen Untersuchungen hervorgeht, hat der Gehalt der Wasserproben an Chlor nach einer Intervallzeit von 12 - 25 Minuten in 34.8% Vergleichungen abgenommen.

In 61.9% Vergleichungen keine Unterschiede zwischen den Sofortwerten und Spätwerten. Nur das gebundene wirksame Chlor hat in 3.3% der Vergleichungen zugenommen, was durch den Zerfall des freien wirksamen Chlors zu erklären ist. Das Verschwinden des freien wirksamen Chlors ist nach den Arbeiten von Kroke (1950/51 b) vom pH-Wert und der Temperatur des zu untersuchenden Wassers abhängig. Er hat festgestellt, daß, je höher die Temperatur ist, bei der das Wasser gechlort wird, umso schneller zerfällt das freie wirksame Chlor. Auch die Abnahme des freien wirksamen Chlors im sauren pH-Gebiet ist schneller. Kroke (1950/51 b) erwähnt, daß, da man aber praktisch in

einem pH-Bereich von 6.8 - 8 arbeitet, sich dieser Unterschied in der Praxis kaum bemerkbar macht. Bei unseren Untersuchungen haben sich die pH-Werte und die Temperatur in der eingehaltenen Intervallzeit von 12 - 25 Minuten nicht geändert. Die Untersuchungen zeigten trotzdem eine geringe Abnahme des freien und gesamten Chlors. Außerdem erwecken die Untersuchungsergebnisse den Anschein, als ob die Zunahme des gebundenen wirksamen Chlors mit dem Gehalt des Wassers an Aminen zusammenhängt. Schließlich kann aus den obigen Untersuchungen geschlossen werden, daß bei der Chlorbestimmung eine Untersuchung an Ort und Stelle angezeigt ist, sonst führen die Untersuchungen nach längeren Transportzeiten zu Minderanzeigen.

D. Untersuchungen nach 26 bis 65 Minuten

Eine Zeit von 25 Minuten wird jedoch nur eingehalten werden können, wenn das Schwimmbad ein eigenes Laboratorium besitzt. Daher wurden weitere Untersuchungen nach einer Intervallzeit von 26 bis 65 Minuten durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 4 niedergelegt.

Tabelle 4: Vergleich der mit dem Lovibond- und dem Polytest-Gerät ermittelten Werte nach 26 bis 65 Minuten.

Lfd. Nr.	Intervallzeit	Lovibond-Gerät wirksames Chlor fr.	geb.	ges.	Polytest-Gerät 1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.	Temp.	pH
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	43 M.	0.2	0.6	0.8	0.3	0.3	0.4	0.4	25.7	7.4
4	35	0.2	0.8	1.0	0.3	0.35	0.4	0.45	25.7	7.4
5	53	0.2	0.8	1.0	0.3	0.35	0.45	0.45	26.0	7.2
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	24	0.1	0.3	0.4	0.1	0.15	0.15	0.2	26.3	7.2
10	26	0.2	0.3	0.5	0.2	0.25	0.25	0.3	26.2	7.2
11	42	0.2	0.3	0.5	0.2	0.2	0.25	0.25	26.5	7.4
12	26	0.3	0.7	1.0	0.35	0.45	0.5	0.55	25.8	7.6
13	37	0.3	0.7	1.0	0.35	0.35	0.45	0.5	25.8	7.6
14	40	0.2	0.6	0.8	0.3	0.35	0.4	0.4	25.7	7.4
15	38	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.4	0.45	25.7	7.4
16	38	0.3	0.7	1.0	0.35	0.4	0.5	0.55	25.8	7.4
17	35	0.2	0.6	0.8	0.3	0.35	0.4	0.5	26.1	7.4
18	38	0.3	0.5	0.8	0.3	0.3	0.4	0.4	25.7	7.4
19	43	0.2	0.6	0.8	0.3	0.3	0.35	0.4	25.7	7.4
20	38	0.2	0.6	0.8	0.25	0.3	0.4	0.45	26.0	7.2
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	39	0.2	0.6	0.8	0.25	0.3	0.35	0.4	26.2	7.6
23	36	0.2	0.6	0.8	0.25	0.3	0.35	0.4	26.2	7.6
24	65	0.2	0.6	0.8	0.25	0.3	0.35	0.4	26.4	7.4
25	26	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.35	0.4	26.4	7.6
26	51	0.2	0.5	0.7	0.2	0.2	0.3	0.3	25.7	7.4
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	26	0.2	0.6	0.8	0.2	0.25	0.35	0.35	25.7	7.4
29	62	0.2	0.6	0.8	0.25	0.3	0.35	0.35	26.2	7.2
30	43	0.2	0.8	1.0	0.25	0.3	0.35	0.4	26.2	7.2

Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 1- bis 10-Minutenwerten

1. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 6 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 17 Proben: Der 1-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (11 mal 0.05; 6 mal 0.1)
   Mittlere Differenz: 0.06
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 3 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 20 Proben: Der 2-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (4 mal 0.05; 11 mal 0.1; 5 mal 0.15)
   Mittlere Differenz: 0.1
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für freies wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 5-Minutenwert größer als der Wert für freies wirksames Chlor (3 mal 0.05; 3 mal 0.1; 9 mal 0.15; 7 mal 0.2; 1 mal 0.25)
   Mittlere Differenz: 0.17
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

Die obigen Untersuchungen zeigen, daß die 1-Minutenwerte in 26% der Proben und in 13% der Proben die 2-Minutenwerte mit den Lovibondwerten (freies wirksames Chlor) übereinstimmen. Bei 74% der Proben liegen die 1-Minutenwerte und bei 82% der Proben die 2-Minutenwerte höher als die Werte für freies wirksames Chlor. Die 5-Minuten- und 10-Minutenwerte liegen 100%ig höher als die Werte für freies wirksames Chlor. Die kleinste mittlere Differenz

liegt zwischen den Werten für freies wirksames Chlor und den 1-Minutenwerten. Die größte mittlere Differenz liegt zwischen denselben und den 10-Minutenwerten.

Da das freie wirksame Chlor nach den Arbeiten von Laux (1950/51) momentan mit o-Tolidin reagiert, kann daraus geschlossen werden, daß die 1-Minutenwerte nicht nur den Gehalt des freien wirksamen Chlors, sondern auch einen Teil des gebundenen wirksamen Chlors zeigen.

Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 1- bis 10-Minutenwerten

1. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (2 mal 0.1; 2 mal 0.2; 5 mal 0.3; 9 mal 0.35; 1 mal 0.4; 2 mal 0.5; 2 mal 0.55)
   Mittlere Differenz: 0.33
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 1 mal 0.1; 1 mal 0.15; 1 mal 0.2; 3 mal 0.25; 10 mal 0.3; 2 mal 0.35; 2 mal 0.45; 2 mal 0.5)
   Mittlere Differenz: 0.29
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 2 mal 0.1; 1 mal 0.15; 7 mal 0.2; 7 mal 0.25; 1 mal 0.3; 1 mal 0.35; 1 mal 0.4; 2 mal 0.45)
   Mittlere Differenz: 0.21
   Bei 7 Proben:keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Werte für gebundenes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei Probe 1: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 22 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gebundenes wirksames Chlor (1 mal 0.05; 3 mal 0.1; 3 mal 0.15; 8 mal 0.2; 3 mal 0.25; 2 mal 0.35; 2 mal 0.4)
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

Der Vergleich der 1- bis 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für gebundenes wirksames Chlor zeigt, daß in 100% der Proben die 1-, 2- und 5-Minutenwerte niedriger als die Lovibondwerte liegen. Bei 4.3% der Proben stimmen die 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten überein. Bei 95% der Proben liegen die 10-Minutenwerte niedriger als die Lovibondwerte für gebundenes wirksames Chlor. Die kleinste mittlere Differenz liegt zwischen dem gebundenen wirksamen Chlor und den 10-Minutenwerten, während die größte mittlere Differenz ausschließlich zwischen denselben und den 1-Minutenwerten liegt. Der Vergleich der als gesamtes wirksames Chlor angesehene 10-Minutenwert bei Polytest mit den Lovibondwerten für gebundenes wirksames Chlor zeigt, daß mit dem o-Tolidinverfahren ein größerer Anteil des gebundenen wirksamen Chlors nicht mitbestimmt wird.

Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 1- bis 10-Minutenwerten

1. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 1-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 1-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (3 mal 0.3; 6 mal 0.5; 6 mal 0.55; 1 mal 0.6; 4 mal 0.65; 2 mal 0.7; 1 mal 0.75)
   Mittlere Differenz: 0.54
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 2-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 2-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (2 mal 0.25; 1 mal 0.3; 2 mal 0.45; 9 mal 0.5; 2 mal 0.55; 2 mal 0.6; 3 mal 0.65; 2 mal 0.7)
   Mittlere Differenz: 0.51
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 5-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 5-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (3 mal 0.25; 6 mal 0.4; 6 mal 0.45; 2 mal 0.5; 2 mal 0.55; 2 mal 0.6; 2 mal 0.65)
   Mittlere Differenz: 0.45.
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Werte für gesamtes wirksames Chlor mit den 10-Minutenwerten:
   Bei 23 Proben: Der 10-Minutenwert kleiner als der Wert für gesamtes wirksames Chlor (2 mal 0.2; 1 mal 0.25; 1 mal 0.3; 1 mal 0.35; 8 mal 0.4; 4 mal 0.45; 1 mal 0.5; 3 mal 0.55; 2 mal 0.6)
   Mittlere Differenz: 0.41
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

Die obigen Untersuchungen zeigen, daß bei 100% der Proben die 1-, 2-, 5- und 10-Minutenwerte niedriger als die Lovibondwerte für gesamtes wirksames Chlor liegen. Die kleinste mittlere Differenz liegt zwischen den Werten für gesamtes wirksames Chlor und den 10-Minutenwerten, die größte zwischen denselben und den 1-Minutenwerten. Der Vergleich der heute als exakt angesehenen Lovibondwerte für gesamtes wirksames Chlor mit den als

gesamtes wirksames Chlor angesehenen 10-Minutenwerten (Polytest) zeigt, daß bei dem letzteren ein größerer Anteil des gebundenen wirksamen Chlors nicht mitbestimmt wird. Das ist dadurch bedingt, daß das gebundene wirksame Chlor eine schwache oxydierende Wirkung besitzt und langsam mit o-Tolidin reagiert.

E. Vergleich der Werte aus Tabelle 1 mit den Werten aus Tabelle 4

Es wurden die unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Werte (sog. Sofortwerte) mit den nach 26 - 65 Minuten erhaltenen Werten verglichen (sog. Spätwerte), um die Einwirkung der Transportzeit einer Wasserprobe auf die Chlorbestimmung festzustellen. Die Unterschiedszahlen zwischen den Sofort- und Spätwerten wurden in Tabelle 5 niedergelegt.

Tabelle 5: Vergleich der unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Polytest- und Lovibond-werte mit den nach 26 - 65 Minuten erhaltenen Werte.

Lfd. Nr.	Intervallzeit	Lovibond-Gerät wirksames Chlor			Polytest-Gerät			
		fr.	geb.	ges.	1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	43 M.	-0.1	-0.1	-0.2	-0.05	-0.1	-0.05	-0.1
4	35	-0.1	+0.1	0	-0.05	-0.05	-0.1	-0.1
5	53	0	0	0	-0.1	-0.1	-0.05	-0.1
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	24	0	0	0	-0.05	-0.05	-0.05	0
10	26	0	0	0	0	0	0	0
11	42	0	0	0	0	0	0	-0.05
12	26	-0.1	-	-	-0.15	-0.05	-0.2	-0.25
13	37	-0.1	-	-	-0.15	-0.2	-0.2	-0.2
14	40	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.15
15	38	-0.1	-	-	-0.1	-0.1	-0.2	-0.25
16	38	-0.1	-	-	-0.2	-0.25	-0.25	-0.3
17	35	-0.2	0	-0.2	-0.15	-0.15	-0.25	-0.2
18	38	0	-0.2	-0.2	-0.15	-0.2	-0.1	-0.3
19	43	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.15	-0.1
20	38	-0.1	-0.1	-0.2	-0.05	-0.05	0	0
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	39	-0.1	-0.1	-0.2	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
23	36	-0.1	-0.1	-0.2	-0.05	-0.05	-0.05	-0.1
24	65	-0.1	-0.1	-0.2	-0.05	-0.1	-0.1	-0.1
25	26	0	0	0	0	0	-0.05	0
26	51	0	-0.1	-0.1	0	-0.05	0	-0.05
27	-	-	-	-	-	-	-	-
28	26	0	-0.2	-0.2	-0.05	-0.05	0	-0.05
29	62	0	-0.2	-0.2	-0.05	0	-0.05	-0.1
30	43	-0.1	+0.1	0	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15

Vergleich der unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Polytest- und Lovibondwerte (Sofortwerte) mit den nach 26 bis 65 Minuten erhaltenen Werte (Spätwerte)

1. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für freies wirksames Chlor:
   Bei 9 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 14 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (13 mal 0.1; 1 mal 0.2)
   Mittlere Differenz: -0.1
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

2. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für gebundenes wirksames Chlor:
   Bei 6 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 2 Proben: Sofortwerte kleiner als die Spätwerte (2mal 0.1)
   Bei 11 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (8 mal 0.1; 3 mal 0.2)
   Mittlere Differenz: -0.09
   Bei 4 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 4 Proben: keine Nachbestimmung.

3. Vergleich der Sofortwerte mit denSpätwerten für gesamtes wirksames Chlor:
   Bei 7 Proben: Übereinstimmung der Werte.
   Bei 12 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (1 mal 0.1; 11 mal 0.2)
   Mittlere Differenz: -0.19
   Bei 4 Proben: keine vergleichbaren Werte.
   Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

4. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten
für 1-Minutenwerte (Polytest):
Bei 4 Proben: Übereinstimmung der Werte.
Bei 19 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (9 mal 0.05; 3 mal 0.1; 5 mal 0.15;
1 mal 0.2)
Mittlere Differenz: -0.09
Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

5. Vergleich der Sofortwerte mit denSpätwerten
für 2-Minutenwerte (Polytest):
Bei 4 Proben: Übereinstimmung der Werte.
Bei 19 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (8 mal 0.05; 6 mal 0.1; 2 mal 0.15;
2 mal 0.2; 1 mal 0.25)
Mittlere Differenz: -0.1
Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

6. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten
für 5-Minutenwerte (Polytest):
Bei 5 Proben: Übereinstimmung der Werte.
Bei 18 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (7 mal 0.05; 4 mal 0.1; 2 mal 0.15;
3 mal 0.2; 2 mal 0.25)
Mittlere Differenz: -0.12
Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

7. Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten
für 10-Minutenwerte (Polytest):
Bei 4 Proben: Übereinstimmung der Werte.
Bei 19 Proben: Sofortwerte größer als die Spätwerte (4mal 0.05; 7 mal 0.1; 2 mal 0.15; 2 mal 0.2;
2 mal 0.25; 2 mal 0.3)
Mittlere Differenz: -0.14
Bei 7 Proben: keine Nachbestimmung.

Der Vergleich der Sofortwerte mit den Spätwerten für freies, gebundenes, gesamtes wirksames Chlor, 1-, 2-, 5- und 10-Minutenwerte bei 23 Wasserproben ergab in 25.5% der Vergleichsuntersuchungen eine Übereinstimmung der Werte. In 73.2% der Proben haben die Spätwerte in einer Intervallzeit von 26 - 65 Minuten abgenommen. Nur bei 1.4% der Proben hat das gebundene wirksame Chlor nach einer Intervallzeit von 35 und 43 Minuten (Probe Nr. 4 und 30) zugenommen. 7 Proben wurden nicht nachuntersucht (Nr. 1, 2, 6, 7, 8, 21, 27). Daraus ergibt sich, daß der Chlorgehalt des Wassers nach einer Transportzeit in der Regel abnimmt. Nur der Gehalt an gebundenen wirksamen Chlor kann manchmal zunehmen, wobei aber dementsprechend der Chlorgehalt an freien wirksamen Chlor erwartungsgemäß abnimmt, da dieser an Aminen abgebunden wird. Wird also eine Probe nicht an Ort und Stelle untersucht, nimmt der Chlorgehalt je nach Transportdauer durch die Zehrung und Verdunstung an Menge ab. Daher ist bei der Chlorbestimmung des Badewassers eine Untersuchung an Ort und Stelle angezeigt.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß bei der Chlorbestimmung nach der Palin-Methode der Lovibondkomparator manchmal keinen genauen Farbvergleich gestattet. Denn manchmal gleicht die Farbe der Reaktionsprodukte nicht der Farbe der Farbscheibe, da es keine fließenden Übergänge gibt und damit die Zahlenzwischenstufen auf der Skala fehlen. In solchen Fällen wurde immer der höhere Skalawert gewählt. Die Empfindlichkeit des Gerätes beträgt 0.1 mg/l und bei höheren Werten sogar bis 0.2 mg/l.

IV. Diskussion und Zusammenfassung

Zur Chlorbestimmung in Bade- und Trinkwasser wird wegen seiner Einfachheit meist noch das o-Tolidinverfahren angewendet. Die von Palin (1957) beschriebene DPD-Methode setzt sich nur langsam durch. Zum Vergleich dieser beiden Methoden wurden aus dem Uhland-Bad, Tübingen, 30 Wasserproben entnommen und an Ort und Stelle mit dem Polytest-Gerät und dem Lovibond-Komparator untersucht. Beim o-Tolidinverfahren wurde der Farbvergleich nach 1-, 2-, 5- und 10-Minuten vorgenommen. Anschließend wurden die Proben mit dem Lovibond-Komparator und dem Polytest-Gerät nach einer Intervallzeit von 10 bis 25 Minuten und später nach einer Intervallzeit von 26 bis 65 Minuten in gleicher Weise untersucht.

Der Vergleich der 1-Minutenwerte mit den Werten für freies wirksames Chlor ergab in 29% der Proben eine Übereinstimmung, während in 71% der Proben die 1-Minutenwerte höher lagen. Bei der Gegenüberstellung der 2-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für freies wirksames Chlor stimmten in 8% der Proben die 2-Minutenwerte mit den Werten der Lovibondmethode überein, in 92% der Proben lagen die 2-Minutenwerte höher. Die 5- und 10-Minutenwerte waren 100%ig höher als die Lovibondwerte.

Beim Vergleich der 1- bis 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für gebundenes wirksames Chlor lagen die 1- und 2-Minutenwerte 100%ig niedriger als die Lovibondwerte. In 1.5% der Proben stimmten die 5-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für gebundenes wirksames Chlor überein. In 97% der Proben lagen die 5-Minutenwerte niedriger und in 1.5% der Proben höher als die Lovibondwerte für gebundenes wirksames Chlor. In 5.5% der Proben

stimmten die 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für gebundenes wirksames Chlor. In 93% der Proben waren die 10-Minutenwerte kleiner und in 1.5% der Proben größer als die Lovibondwerte für gebundenes wirksames Chlor.

Bei der Gegenüberstellung der 1- bis 10-Minutenwerte mit den Lovibondwerten für gesamtes wirksames Chlor lagen sämtliche 1-, 2-, 5- und 10-Minutenwerte 100%ig niedriger als die Lovibondwerte für gesamtes wirksames Chlor.

Nach den obigen Untersuchungen liegt die kleinste mittlere Differenz 100%ig einerseits zwischen den 1-Minutenwerten und den Lovibondwerten für freies wirksames Chlor und andererseits zwischen den 10-Minutenwerten und den Lovibondwerten für gesamtes wirksames Chlor. Die größte mittlere Differenz liegt ebenfalls 100%ig einerseits zwischen den 1-Minutenwerten und den Lovibondwerten für gesamtes wirksames Chlor und andererseits zwischen den 10-Minutenwerten und en Lovibondwerten für freies wirksames Chlor.

Aus den obigen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß mit Hilfe des o-Tolidintestes in saurer Lösung nicht nur eine Differenzierung zwischen dem freien und gebundenen wirksamen Chlor, sondern auch die Ermittlung des Gehaltes des Wassers an gesamtem und gebundenen wirksamen Chlor trotz Einhaltung einer Reaktionszeit von 10 Minuten nicht möglich ist. Bei Verwendung des Lovibond-Komparators kann dagegen zwischen freiem und gebundenen wirksamen Chlor unterschieden und vor allem den Gehalt des Wassers an gesamten wirksamen Chlor ermittelt werden. Eine Unterscheidung ist deswegen wichtig, weil die ministerielle Vorschriften sich auf die Bestimmung des freien wirksamen Chlors beziehen. Außerdem kann mit Hilfe der Werte

für gebundenes wirksames Chlor die Belastung eines Schwimmbades geschätzt werden. Das o-Tolidinverfahren bietet diese Möglichkeit nicht, da wie bei unseren Vergleichsuntersuchungen festgestellt wurde, daß die Ermittlung eines exakten Wertes für gebundenes wirksames Chlor nicht möglich ist.

Ein gewisser Nachteil des Palintestes liegt in der Primitivität des Lovibond-Komparators, der keinen genauen Farbvergleich gestattet, da die Farbabstufungen der Farbscheibe nicht kontinuierlich sind und deshalb die Zwischenwerte geschätzt werden müssen. Daher ist die Genauigkeit des Lovibond-Komparators mit 0.1 mg/l (Zwischenstufe) ziemlich hoch und beim Chlorgehalt über 0.8 mg/l sogar bis 0.2 mg/l. Dagegen ist die Farbscheibe des Polytest-Gerätes ideal. Sie erlaubt die Ablesung mit einer Genauigkeit von 0.02 mg/l.

Es überwiegen also die Vorteile des Palinverfahrens gegenüber den technisch korrigierbaren Nachteile des Lovibond-Komparators.

Um die Einwirkung einer Transportzeit auf die Chlorbestimmung zu ermitteln, wurden die Proben auch nach einer Intervallzeit von 10 bis 25 und 26 bis 65 Minuten auf Chlor mit Polytest- und Lovibond-Komparator untersucht und mit den unmittelbar nach der Wasserentnahme erhaltenen Werte verglichen.

Die Untersuchungen ergaben, daß der Chlorgehalt des Wassers in der Regel in Abhängigkeit von der Transportdauer abnimmt. Daher ist für die exakte Ermittlung des Chlorgehaltes eine Chlorbestimmung an Ort und Stelle angezeigt.

V. Literatur

Adams, H.W. and A.M. Buswell: The o-Tolidine Test for Chlorine, Journal american Water Works Association, Bd. 25/11, S. 1118-1139 (1933).

Alfthan, K. and A.C. Jarvis: A new Indicator for Chlorine, Journal american Water Works Association, Bd. 20, S. 407-411 (1928).

Boruff, C.S. and A.M. Buswell: The Sensitivity of the o-Tolidine and Starch-Jodide Test for free Chlorine, Journal american Water Works Association, Bd. 14, S. 384 (1928).

Byers, D.H. and M.G. Mellon: Colorimetric Determination of Chlorine and p-aminodimethylaniline, Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition, Bd. 11, S. 202-203 (1939).

Brix, E.h.J., H. Heyd und E. Gerlach: Beschaffenheitsveränderung in der Wasserversorgung, Die Wasserversorgung, 6. Aufl., R. Oldenburg, München, Wien.

Elms, J.W. and S.J. Hauser: o-Tolidine as a Reagent for the Calorimetric Estimation of smal quantities of free Chlorine, Industrial and Engineering Chemistry, Bd. 5, S. 915-1917 (1913).

Elms, H.W. and S.J. Hauser: The Effect of Ferric Salts and Nitrites on the o-Tolidine and Starch-Jodide Tests for free Chlorine, Industrial and Engineering Chemistry, Bd. 6, S. 553-554 (1914).

Gad, G.: Vereinfachte Bestimmung des freien Chlors im Wasser mit o-Tolidin, Gesundheits-Ing., Bd. 69, S. 325 (1948).

Gad, G. und H. Schlichting: Zur Bestimmung des freien Chlors im Trink- und Badewasser, Gesundheits-Ing., Bd. 68, S. 148-151 (1947 b).

Gad, G. und E. Triegnitz: Zur Bestimmung von freiem Chlor im Wasser mit chlorempfindlichen Farbstoffen, Gesundheits-Ing., Bd. 68, S. 174-176 (1947 a).

Gad, G. und M. Manthey: Neue Kenntnisse in der Wasser- und Abwasserchlorung und über Bestimmung des freien Chlors, Vom Wasser, Bd. 20, S. 185 - 193 (1953).

Griffin, A.E.: The Efficiency of the Ammonia-Chlorine Process, Journal american Water Works Association, Bd. 26/II, S. 1629 - 1637 (1934).

Hässelbarth, U.: Bestimmung von freiem und gebunden wirksamen Chlor, Zeitschrift Analytische Chemie, Bd. 234, S. 22 - 36 (1968).

Haase, L.W. und G. Gad: Über die Bestimmung von freiem Chlor im Wasser mit Hilfe von Dimethyl-p-phenylendiamin, Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 107, S. 1 - 8 (1936).

Heicken, K.: Über die Desinfektion infektiöser Abwässer, Zentralblatt Bakteriologie I Orig., Bd. 165, S. 156 - 196 (1956).

Hopkins, E.S.: Manganese Interference in the o-Tolidine Test for Available Chlorine, Journal Industrial Engineering Chemistry, Bd. 19, S. 744 - 746 (1927).

Hulbert, R.: Chlorine and the o-Tolidine Test in the Presence of Nitrite, Journal american Water Works, Bd. 26/II, S. 1638 - 1644 (1934).

Kolthoff, J.M.: Chem. Weekblad, Detection and Determination of free Chlorine in drinking Water, Bd. 23, S. 203 - 204 (1926).

Kroke, R.: Die Chlorung und das Chlordioxydverfahren, Vom Wasser, Bd. 18, S. 254 - 263 (1950/51 a).

Kroke, R.: Chlornachweis und Chlorüberschußregistrierung und -bestimmung, Vom Wasser, Bd. 18, S. 264 - 274 (1950/51 b).

Laux, P.C.: zit. nach Kroke, R.: Die Chlorung und das Chlordioxydverfahren, Vom Wasser, Bd. 18, S. 254 - 263 (1950/51 a).

Laux, P.C. and J.B. Nickel: Modification of Flash Color Test to Control Breakpoint Chlorination, Journal american Water Works Association, Bd. 34, S. 1785 - 1786 (1942).

Moore, W.A.: Use of p-Aminodimethylaniline as an Indicator for free Chlorine, Journal american Water Works Association, Bd. 35, S. 427 - 428 (1943).

Palin, A.T.: The Determination of free Chlorine and of Chloramine in Water using p-Aminodimethyl-aniline, The Analyst, Bd. 70, S. 203 - 207 (1945).

Palin, A.T.: Determining Residual Chlorine in Water by neutral o-Tolidine Methods, Water and Sewage Works, Bd. 101, S. 74 - 76 (1954).

Palin, A.T.: The Determination of free and combined Chlorine in Water by the use of Diethyl-p-phenylene Diamine, Journal american Water Works Association, Bd. 49, S. 873 - 880 (1957).

Palin, A.T.: Simplified Methods for Determining Residual Chlorine compounds in Water using Diethyl-p-phenylene Diamine, Water and Water Engineering, Bd. 62, S. 30 (1958).

Phelps, R.H.: zit. nach Adams, H.W. and A.M. Buswell: The o-Tolidine Test for Chlorine, Journal american Water Works Association, Bd. 25/II, S. 1118 - 1139 (1953).

An dieser Stelle sei es mir erlaubt,
Herrn Prof. Dr. R.-E. Bader für die
Überlassung des interessanten Themas
und seine Unterstützung und Hilfe
meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Mohammed Tuysserkani, wurde am 23.6.1938 als Sohn des Mohammed Bagher Tuysserkani und seiner Ehefrau Khadidjeh Tuysserkani in Esfahan geboren. Nach 12-jährigem Besuch der Volks- und Oberschule legte ich das Abitur im Oktober 1956 in Esfahan ab. Anschließend war ich eineinhalb Jahr als Lehrer in Abadan tätig. Ende 1957 begann ich das Studium der Medizin an der medizinischen Fakultät Ahwaz. 1961 wurde ich vom Deutschen Akademischen Austauschdienst nach Deutschland eingeladen. Nach Erlernung der deutschen Sprache im Goethe-Institut in Degerndorf/Inn setzte ich mein Studium an der Universität Tübingen fort, wo ich mein Staatsexamen im Jahre 1965 abschloß. 1967 erhielt ich meine Approbation.